

INVESTIGAÇÃO DE ROTAS SINTÉTICAS PARA PREPARAÇÃO DE NANOMATERIAIS LUMINESCENTES.

Sabrina Alessio Camacho, Ana Maria Pires.
- Área: Exatas – Química – Departamento de Química, Física e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

Materiais luminescentes são em grande parte sólidos inorgânicos constituídos por uma matriz hospedeira dopada com íons ativadores, sendo ótimos conversores de radiação. Imunoensaios luminescentes dentro do ramo da biologia e medicina vem aplicando marcadores luminescentes na detecção de espécies macromoleculares específicas. Normalmente os fluoróforos utilizados nestes ensaios são excitados a partir de radiação ultravioleta, emitindo no visível, sistema esse que gera o inconveniente da autofluorescência da amostra biológica. No entanto, quando estes marcadores são dopados com íons érbio e itérbio têm a capacidade de eliminar a emissão característica das amostras biológicas, pois são excitados através de um laser na região do IV, emitindo no visível.^{1,2}

Para a aplicação do luminóforo como marcador, além da eficiência de conversão ascendente, deve-se levar em consideração as características morfológicas mais adequadas, que são definidas de acordo com o tipo de monitoramento onde será utilizado. Em sistemas onde há a necessidade da alta difusão das partículas e penetração em estruturas celulares, é preferível que o luminóforo tenha suas partículas o menor possível, retendo eficiência de conversão quântica o suficiente para produção de sinal detectável. Já em outros sistemas, o tamanho das partículas não é tão fundamental, e sim a eficiência de conversão^{3,4}. Em geral, a média de tamanho das partículas é controlada por processamento do pó após a preparação, ou seja, por métodos de trituração convencionais. No entanto, materiais cristalinos que passam por este tipo de processo apresentam certa fragilidade. Com a trituração, a forma das partículas não é uniforme, pois são resultantes da fratura de partículas cristalinas maiores. Desde que a sensibilidade de um ensaio de detecção usando luminóforos inorgânicos com conversão ascendente depende da habilidade de distinção entre partículas do luminóforo ligadas ou não ligadas, é preferível que as partículas tenham tamanho e forma semelhantes. Tamanho, massa, e forma das partículas microcristalinas do luminóforo pode afetar o número de sítios potenciais de ligação por partícula e desta forma influenciar na força de ligação das partículas ao marcador e/ou ao analito^{3,4}. Como exemplo de métodos de preparação onde a forma e tamanho das partículas é controlada quimicamente tem-se o método de precipitação homogênea a partir da uréia, que gera precursores hidroxicarbonato com forma esférica e distribuição estreita de tamanho⁵, o método Pechini, onde é produzida uma resina polimérica que posteriormente é decomposta para formação dos respectivos óxidos dos metais envolvidos, e o método da combustão, onde parte-se dos nitratos dos metais e reage-se na presença de uma substância combustível (uréia ou glicina, por exemplo)⁶.

Para obtenção de marcadores e sistemas de detecção que apresentem alta sensibilidade óptica e alta seletividade é necessário, então, o estudo de diferentes rotas de preparação que possibilitem variações no controle da forma e tamanho das partículas dos luminóforos inorgânicos. Desse modo é de extrema importância a otimização de rotas já bem estabelecidas, como método Pechini¹, no estudo de precursores poliméricos, ou método da combustão na preparação de compostos nano-estruturados, assim como a busca de novas rotas alternativas.

O objetivo deste trabalho, desta forma, é a investigação de diferentes metodologias de preparação de matrizes do tipo TR_2O_3 , ZrO_2 , YVO_4 , entre outras, para resultarem em materiais em escala nanométrica que tenham características adequadas para posterior dopagem com íons Er^{3+} e Yb^{3+} .

Em sistema investigativo inicial, verificou-se que o luminóforo $Y_2O_3:Er(0,6\%),Yb(6,6\%)$ pode ser preparado a partir das rotas do precursor polimérico e método da combustão, entre outras. A matriz óxido de ítrio dopado com érbio e itérbio via método da combustão foi preparada partindo-se de soluções de nitratos de terras-raras e adicionando juntamente a estes uma quantidade anteriormente calculada de ácido cítrico ou glicina. A mistura foi aquecida em cápsula de porcelana em chapa para eliminação da água e início da ignição, ocorrendo a queima espontânea do material. Foi feito um tratamento térmico posterior em forno a $750^\circ C$ para eliminação da matéria orgânica. Já no método Pechini, preparou-se o precursor de óxido de ítrio dopado com érbio e itérbio na forma de resina

polimérica, partindo de soluções de nitrato do metal terra-rara e adicionando a estes uma quantidade já calculada de ácido cítrico e etilenoglicol. Aqueceu-se a mistura em chapa sob agitação magnética até a verificação da polimerização e formação da resina precursora. Esta foi também tratada termicamente a 750°C para obtenção do pó nanocristalino. Todas as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), difratômetro SIEMENS D5000 no intervalo de 2θ de 4° a 70°, com incremento de 0,02° e tempo de integração de 1, fendas de 2,2 e 0,6 mm, radiação $K\alpha$ de Cu e monocromador de grafite, e microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 940A. Algumas amostras obtidas pelo método do precursor polimérico foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscópio de transmissão Philips CM200, ao invés de MEV.

Todas as amostras preparadas pelos dois métodos, foram caracterizadas por DRX, indicando a formação da fase óxido de ítrio cúbica, como esperado. Já a partir das imagens de MEV das amostras, Figura 1, pode-se observar a diferença na morfologia das partículas dependendo do método empregado.

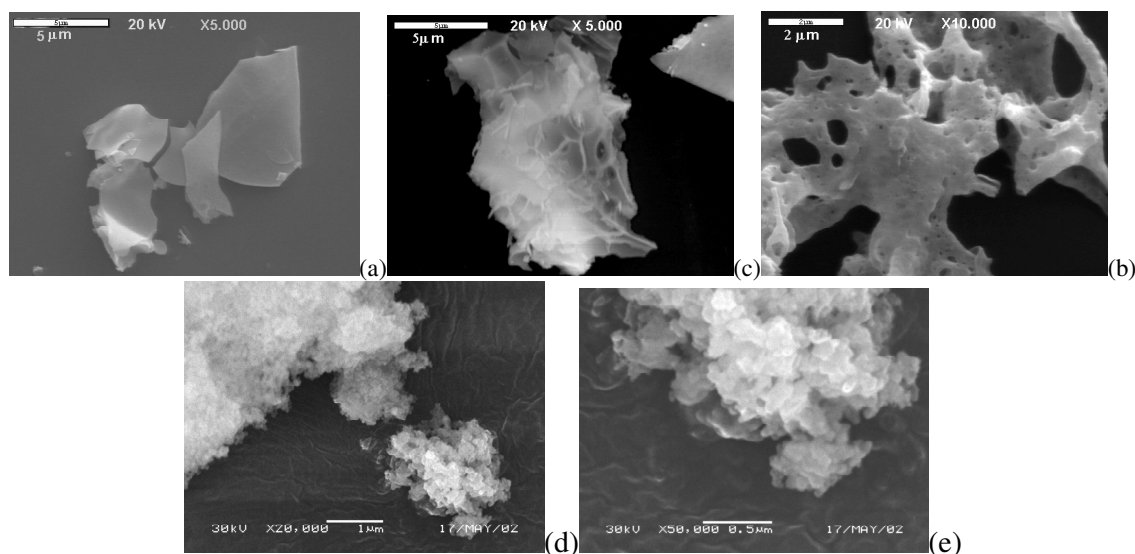


Figura 1 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras dopadas onde (a) e (b) foram preparadas pelo método da combustão utilizando ácido cítrico, resultando em $Y_2O_3:Er^{3+}(1\%)$ e $Y_2O_3:Er^{3+}(1\%),Yb^{3+}(12,5\%)$, respectivamente; (c) foi também preparada pelo método da combustão, mas utilizando glicina, e mantendo a composição $Y_2O_3:Er^{3+}(1\%),Yb^{3+}(12,5\%)$; (d) e (e) foram preparadas pelo método do precursor polimérico, resultando na composição $Y_2O_3:Er^{3+}(0,6\%),Yb^{3+}(6,6\%)$.

Observa-se então, que, no caso do método da combustão, a utilização de glicina resulta em estruturas do tipo esponja mais porosas e com características fractais, Fig. 1c, quando comparada às amostras preparadas com adição de ácido cítrico, Fig. 1a e 1c. A variação da composição do dopante, ou seja, contendo apenas Er, ou adicionando-se uma porcentagem alta de Yb, Fig. 1a e 1b, respectivamente, sugere que o aumento na concentração de Yb leva a um aumento de porosidade das partículas. Já a amostra preparada pelo método do precursor polimérico resulta em aglomerados de partículas cujo tamanho não é possível ser estimado nas ampliações conseguidas durante a obtenção das imagens de MEV. Desta forma, novas amostras, variando-se a concentração de Yb e Er foram preparadas por este método e foram analisadas por MET, Figura 2.

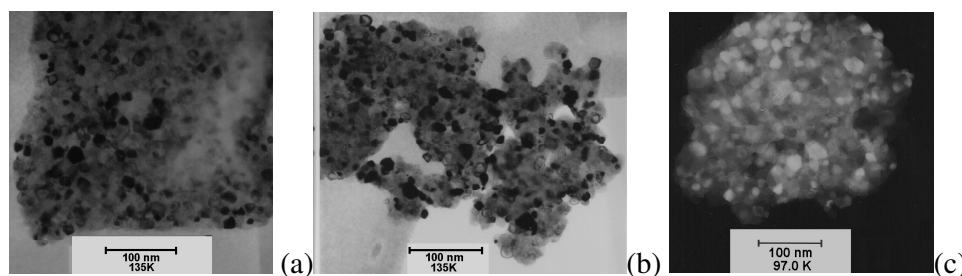


Figura 2 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras dopadas de óxido de ítrio preparadas pelo método do precursor polimérico variando-se a porcentagem de dopante, onde (a) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}(1\%), \text{Yb}^{3+}(0,5\%)$, (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}(3\%), \text{Yb}^{3+}(7\%)$, e (c) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}(2\%), \text{Yb}^{3+}(1\%)$.

Analisando-se as imagens de MET, Figura 2, confirma-se que no método do precursor polimérico são obtidos aglomerados de nanopartículas com diâmetro em torno de 20 a 30 nm do luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$, e que a variação da porcentagem de dopante não influencia o tamanho individual das mesmas.

Desta forma, a partir dos resultados de morfologia dos sistemas estudados, conclui-se que no método da combustão o marcador é obtido na forma de placas ou esponja nanoestruturada, e pelo método do precursor polimérico na forma de nanopartículas aglomeradas. Para que seja viável a aplicação do luminóforo em questão como marcador biológico, no entanto, é necessário que se obtenha sistemas o mais monodispersos possíveis para otimização do ensaio biológico. Assim, conclui-se que deve-se continuar na busca de métodos alternativos, tais como método do tipo sol-gel modificado, ou método não-hidrolítico⁷ na preparação de óxidos inorgânicos, os quais devem proporcionar um maior controle da forma e tamanho das partículas do material em questão.

Referências Bibliográficas

- ¹ PIRES, A. M., HEER, Stephan, GÜDEL, Hans U., SERRA, Osvaldo Antonio. Low temperature upconversion spectroscopy of the nanosized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ phosphor. **Journal of Applied Physics**, v.98, p.1 - 7, 2005.
- ² PIRES, A. M., SERRA, Osvaldo Antonio, DAVOLOS, Marian Rosaly. Yttrium oxysulfide nanosized spherical particles doped with Yb Yttrium oxysulfide nanosized spherical particles doped with Yb and Er or Yb and Tm: efficient materials for Up-converting Phosphor Technology field. **Journal of Alloys and Compounds**, v.374, p.181 - 184, 2004.
- ³ ZARLING, D. A., ROSSI, M.J., et al., (1997) Up-Converting Reporters for Biological and Other Assays Using Laser Excitation Techniques, US Patent 5,674,698.
- ⁴ ZIJLMANS, H.J.M.A.A., BONNET, J., et al., Detection of cell and tissue surface antigens using up-converting phosphors: a new reporter technology. **Analytical Biochemistry**, v. 267, p. 30, 1999.
- ⁵ PIRES, A. M., DAVOLOS, Marian Rosaly, PAIVA-SANTOS, C. O., STUCCHI, E. B., FLOR, J. New X-ray powder diffraction data and Rietveld refinement for Gd_2O_3 monodispersed fine spherical particles. **Journal Of Solid State Chemistry**, v.171, p.420 - 423, 2003.
- ⁶ GOMES, Janaína, PIRES, A. M., SERRA, Osvaldo Antonio. Nanocrystalline $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ (RE: Gd^{3+} , Y^{3+}) Blue Phosphors Synthesized Via the Combustion Method. **Journal of Fluorescence**, v.16, p. 461-468, 2006.
- ⁷ NASSAR, E.J., Óxido misto de ítrio-alumínio dopado com Eu(III). **Química Nova**, v. 28, No. 2, p.238-243, 2005.